Ueber den

Farbstoff der chinesischen Gelbschoten

und dessen

Beziehungen zum Safranfarbstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 19. Juni 1902

von

Friedrich Isernhagen
aus Holzminden.

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

Erlangen 1902.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552302_0118

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die chinesischen Gelbschoten (chinesisch Wongsky) sind die Schotenfrüchte der in China sehr verbreiteten Gardenia florida, Familie der Cucurbitaceae; sie finden dort in ausgedehntem Masse als Färbemittel Verwendung.

Die Angaben der Literatur über den Farbstoff der chinesischen Gelbschoten beschränken sich auf die Arbeiten von Stein[1]) und von Rochleder und Mayer[2]). Ausserdem existiert noch eine Arbeit von Orths[3]), die jedoch, da sie völlig resultatlos verlief, hier nicht berücksichtigt zu werden braucht. Auch die beiden ersten Arbeiten, die ebenfalls schon aus älterer Zeit stammen, vermochten über die Natur des Gelbschotenfarbstoffs nur ungenügenden Aufschluss zu geben, besonders, da es nicht gelang, den Farbstoff in Gestalt eines einheitlichen Körpers zu isolieren. Beide Arbeiten geben zur Darstellung des Farbstoffs einen Weg an, der im Prinzip in beiden Fällen derselbe ist.

Ueber die färbenden Eigenschaften der Gelbschoten.

Ein besonderes Interesse bietet die Arbeit Steins, der augenscheinlich an eine Verwendung der Gelbschoten in unserer Färbereitechnik dachte, durch die darin enthaltenen Studien über den Gelbschotenfarbstoff als Färbemittel. Die Färbeversuche stellte er mit der gelben Farbflüssigkeit an, welche man erhält, wenn man die Gelbschoten mit mässig warmen Wasser auszieht. Eine höhere

1) Journal f. prakt. Chemie 48, 328.
2) Ebenda 74,1 und Jahresber. d. Chemie 58, 475.
3) Journal f. prakt. Chemie 64,10.

Temperatur ist nicht anzuraten, da sonst grosse Mengen von Pflanzenschleim und anderer Beimengungen mit in Lösung gehen. Zu den Versuchen wurde sowohl ungebeiztes Material, Wolle, Seide und Baumwolle, wie mit Beizen behandeltes Material verwandt. Stein macht darüber folgende Angaben:

„Es ergab sich, dass das ungebeizte Wollzeug schön und gleichmässig orange gefärbt worden war. Von den vorgebeizten Proben waren die mit Alaun und essigsaurer Thonerde besser als die mit Zinnchlorür behandelten. Am wenigsten zufriedenstellend war die mit Bleiessig gebeizte Probe ausgefallen. Der Farbenton war durch die ersten drei Beizmittel nicht verändert, jedoch waren sie weniger intensiv gefärbt und weniger vom Farbstoff durchdrungen. Durch mehrmaliges Ausfärben gaben jedoch die Proben mit Alaunbeizen ganz zufriedenstellende Resultate. Auch mit Seide verbindet sich der Farbstoff leicht und gleichmässig, indem er ihr eine sehr feurige goldgelbe Färbung erteilt, so dass ich auch in diesem Falle der unmittelbaren Färbung vor der durch Beizung vermitteltenden den Vorzug gebe. Baumwolle lässt sich, wie vorauszusehen war, nur mit Hilfe von Beizmitteln färben, und zwar schien Zinnbeize die besten Resultate zu geben. Die Farbe schien orange von einem für das Auge sehr angenehmen Ton. Die Farbe sowohl auf Wolle wie auf Seide und Baumwolle widersteht der Seife; sie wird durch Alkalien gelb gefärbt, durch Säuren und Zinnsalz ins Rote nüanciert. Hierin liegt ein Unterschied vom Farbstoffe des Orlean. Am Licht bleicht die Farbe auf Baumwolle schnell, haltbarer ist die auf ungebeizter Wolle, am besten widersteht sie dem Lichte auf Seide, so dass sie hier im Vergleiche mit den übrigen Farben wohl zu den besten gelben Farben gezählt werden kann.

Durch Anbeizen von Wollenzeug mit Kalkwasser und Färben in kochender Flüssigkeit wird ein schönes Gelb

erhalten, das der Seife vollkommen und auch dem Lichte besser widersteht als das Orange. Von Alkalien, Säuren und Zinnsalz wird es weniger als das Orange, jedoch in ähnlicher Weise verändert. Verschiedene sehr schöne Nüancen lassen sich aber erzielen, wenn man der Farbflüssigkeit Pottasche oder Aetzkali zusetzt und bei gewöhnlicher Temperatur das ungebeizte Zeug ausfärbt. Durch Zusatz von einem Teil Pottasche auf 30 Teile Färbeflüssigkeit wurde ein Gelb erhalten, welches durch eine Beimischung von Rot besonders feurig schien.

Für Seide und Baumwolle ist die Wirkung der Alkalien eine ähnliche, doch tritt sie weniger auffallend hervor, weil die Seiden- und Baumwollfaser den Farbstoff überhaupt in geringerer Menge aufnimmt als die Wolle. Dass diese Farbe der Seife widersteht, versteht sich von selbst; sie widersteht aber auch besser als die orange der Einwirkung des Lichtes, und wenn man die so gefärbten Zeuge durch ein Essig- oder Salzsäurebad gehen lässt, so erhält man ein lebhaftes Morgenrot. Dieses interessante Verhalten, welches der Wongshyfarbstoff mit dem des Orlean gemein hat, findet seine Erklärung in dem chemischen Charakter des ersteren, der eine schwache Säure darstellt. Infolgedessen ist er im Stande, sich mit Alkalien und wie die Fällung durch Kalk- und Barytwasser beweist, den alkalischen Erden zu verbinden".

Auch in der Arbeit von Rochleder findet sich eine Angabe über die färbenden Eigenschaften der Gelbschoten. Es bezeichnet ihn als „echten Farbstoff", da „mit Zinnsalz gebeizte Zeuge von ihm beim Kochen schmutzig grünlichgelb gefärbt werden, beim Behandeln mit ammoniakhaltigen Wasser aber eine glänzende, beim Waschen mit Seife unveränderte Farbe annehmen. — Bekanntlich verden von den Chinesen die gelben Gewänder der Mandarinen mit den Früchten der Gardenia gefärbt".

Die Behauptung der beiden Autoren, dass der Gelb-

schotenfarbstoff ein echter Beizenfarbstoff sei, ist kaum aufrecht zu erhalten, denn er gibt bei der Behandlung mit Beizen nur verschiedene Nüancen zwischen gelb und gelbrot, nicht aber verschiedengefärbte Metalllacke, wie sie für den echten Beizenfarbstoff charakteristisch sind. Auch die Behauptung Steins, dass Baumwolle nur mit Hilfe von Beizmitteln gefärbt wird, ist unrichtig, da in dieser Richtung angestellte Versuche zeigten, dass der Farbstoff ohne jede Beize auf Baumwolle zieht; ist die Baumwolle mit Eisen-, Aluminium-, Chrom-, Nickel-, Cobaltoxyden vorher getränkt, so zieht er ebenfalls nur gelb auf.

Ueber die Gewinnung des Farbstoffs der Gelbschoten.

Zur Reingewinnung des Farbstoffs der Gelbschoten hatte man sich folgender Verfahren bedient:

Rochleder und Mayer[1]) extrahierten die Gelbschoten mit kochendem Weingeist. Die Lösung wurde konzentriert, durch Filtration von einer schwarzgrünen Masse, die im Wesentlichen aus flüssigen Fettsäuren bestand, getrennt, sodann nach Zusatz von Wasser durch mehrtägige Maceration mit Thonerdehydrat von Gerbsäuren befreit und das Filtrat mit Bleiessiglösung gefällt. Der orange gefärbte Niederschlag wurde unter wenig Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt, der dem Schwefelblei beigemengte Farbstoff mit kochendem Weingeist extrahiert und die Lösung unter Abfiltrieren des beim Verdunsten sich ausscheidenden Schwefels, zur Verhütung einer Zersetzung im Vacuum zur Trockne gebracht. Der amorphe Rückstand wurde zur Befreiung von Schwefel in möglichst wenig Wasser gelöst und die filtrierte Lösung im Vacuum zur Trockne gebracht.

---

1) loc. cit.

Der so erhaltene Farbstoff stellt eine amorphe Masse von roter Farbe dar und ist nach Rochlederers Behauptung identisch mit dem auf dem gleichen Wege hergestellten Farbstoffe des Safrans, dem sog. „Crocin“.

Nach einem ähnlichen Verfahren gewinnt Stein[1]) den Gelbschotenfarbstoff. Nur wird hier zuvor der absolut alkoholische Auszug der Gelbschoten zur Befreiung von Fett mit Aether gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, diese Lösung mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag wie oben weiter behandelt.

Soweit die Angaben der beiden Autoren über die Gewinnung des Farbstoffs. Beide Methoden leiden zunächst an grosser Umständlichkeit, ausserdem ist auch die Ausbeute an Farbstoff nur sehr gering, da durch den Schwefelwasserstoff augenscheinlich sehr viel Farbstoff zersetzt wird.

Es war also zunächst meine Aufgabe, eine bessere Methode zur Gewinnung des Farbstoffs auszuarbeiten. — Wie oben schon angegeben ist, soll nach Rochlederers Behauptung der nach der oben beschriebenen Methode gewonnene Körper identisch sein mit dem in gleicher Weise aus Safran erhaltenen Crocin[2]). Er gibt als Grund dafür die Uebereinstimmung der Körper in verschiedenen Reaktionen an, so in ihrem Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, welche beide Farbstoffe vorübergehend blau färbt und besonders das Verhalten ihrerer wässrigen Lösungen gegenüber verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Wird nämlich die wässrige Lösung des von Rochleder erhaltenen Farbstoffkörpers mit einer der genannten Säuren versetzt, so scheiden sich unter beinahe vollständiger Entfärbung der Lösung rote Flocken eines Farbstoffs ab, während aus der durch Filtration von diesem

1) loc. cit.

2) Journ. f. prakt. Chemie 74,1.

Niederschlage befreiten Flüssigkeit sich ein krystallisierbarer farbloser Zucker von süssem Geschmacke gewinnen lässt. Das erhaltene rote Spaltungsprodukt stellt nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen ein dunkelrotes amorphes Pulver dar, das den eigentlichen Farbstoff der Gelbschoten repräsentieren soll. Nach Rochleder ist es identisch mit dem aus dem Crocin des Safrans durch die analoge Säurespaltung erhaltenen „Crocetin". Das Crocin des Safrans ist nun auf keinen Fall als einheitlicher Körper aufzufassen: Die für die Spaltung desselben von verschiedenen Autoren[1]) angegebenen Gleichungen weichen von einander ab; ferner wird die von Kayser gefundene Zusammensetzung des Crocins, sowie seine Spaltungsgleichung von Schunk und Marchlewsky[2]) angezweifelt. Die Frage der Zusammensetzung des Crocins und Crocetins wird von diesen noch für offen gehalten.

Aus diesem Grunde erschien es bei der vorliegenden Arbeit vorteilhaft, das Material direkt auf das dem „Crocetin" des Safrans an die Seite zu stellende Spaltungsprodukt zu verarbeiten.

Der Gewinnung des Farbstoffs der Gelbschoten hatte die Entfernung der in ihnen enthaltenen Fette und ähnlichen Bestandteile vorauszugehen. Zu diesem Zwecke wurden die gepulverten Gelbschoten im Soxlethapparat mit Petroläther, worin der Farbstoff unlöslich ist, extrahiert. Die ursprünglich dunkelroten Gelbschoten zeigen nach der Entfettung eine rein gelbe Farbe.

Verschiedene über die Wahl eines Lösungsmittels für den Farbstoff angestellte Versuche ergaben, dass bei Anwendung von verdünntem Alkohol eine beträchtliche Menge störender Beimengungen mit in Lösung geht, die sich beim

1) Rochleder, Journ. f. pr. Chem. 56, 68; Kayser, Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2228.

2) Annal. d. Chem. u. Pharmac. 278, 357.

Erkalten teilweise wieder ausscheiden. Ein anderes Verfahren, die Gelbschoten mit warmen Wasser auszuziehen und aus dieser Lösung mit absolutem Alkohol die reichlich vorhandenen Pflanzenschleime und anderen Kohlehydrate auszufällen, leidet ebenfalls an dem Nachteil, dass noch immer eine grössere Menge dieser sehr störenden Bestandteile in Lösung bleibt. Die besten Resultate ergab die Anwendung von heissem absoluten Alkohol, obwohl dabei nur ein Teil des Farbstoffs in Lösung geht, indem sich aus den mit Alkohol erschöpften Gelbschoten mit Wasser noch stark gefärbte Auszüge gewinnen lassen. Die durch Extraktion mit absolutem Alkohol erhaltene Lösung zeigt dunkelrote Farbe und hinterlässt nach Abdestillieren des Alkohols einen Syrup von tiefroter Färbung, der sich in Wasser löst.

Es wurde nun von mir zunächst versucht, hieraus den Farbstoff nach einem Verfahren abzuscheiden, das sich bei der Darstellung des oben erwähnten Safranfarbstoffes bewährt hatte[1]). Zur Gewinnung des „Crocetins“ wird dort nämlich der entfettete Safran mit Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei scheidet sich der Farbstoff in roten Flocken ab, während das im Safran enthaltene Oel mit den Wasserdämpfen übergeht. Der Destillationsrückstand wird mit Natronlauge versetzt, bis der Farbstoff eben in Lösung geht, die Flüssigkeit abgegossen und aus derselben durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Farbstoff in Gestalt hellroter Flocken gefällt. Das nach dem Auswaschen, Absaugen und Trocknen erhaltene Produkt, das Crocetin, stellt nach dem Zerreiben ein rotbraunes Pulver dar.

Um in analoger Weise den Farbstoff der Gelbschoten zu gewinnen, wurde der in Wasser gelöste Abdampfungs-

1) Schüler, Dissertat. München, 1899.

rückstand des alkoholischen Auszugs der Gelbschoten wie oben unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Hierbei zeigte die Lösung ein etwas anderes Verhalten, als oben für den Safranfarbstoff beschrieben wurde. Während nämlich mit den Wasserdämpfen geringe Mengen eines ätherischen Oeles übergingen, entstanden in der Farbstofflösung Ausscheidungen roter Farbstoffflocken; dieselben ballten sich jedoch nach einiger Zeit zu einer festen harten Masse von dunkler Farbe zusammen. Es wurde von derselben abgegossen, die Masse zerkleinert und mit Natronlauge in der Wärme behandelt; es entstand eine rote Lösung, während ein Teil ungelöst zurückblieb. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure schied schied sich unter Entfärbung der Lösung der Farbstoff in rot bis rotbraun gefärbten Flocken ab. Nach dem Auswaschen, Abpressen auf Thontellern und Trocknen im Trocknenschranke wurde ein dunkelbrauner Körper erhalten, der, wie die später angestellte Untersuchung ergab, zwar mit dem analog aus Safran hergestellten Körper identisch ist, der aber zur Reindarstellung des Farbstoffs nicht geeignet ist.

Bei einem weiteren Versuche zur Gewinnung des Farbstoffs wurde die durch Aether in dem absolut alkoholischen Extrakt erhaltene Farbstofffällung, deren Beschreibung und Untersuchung an späterer Stelle folgt, in wässriger Lösung der Destillation mit Wasserdampf unter Schwefelsäurezusatz unterworfen. Hierbei machte ich die Beobachtung, dass bei Anwendung von frischbereiteten Lösungen gute Resultate erzielt wurden: Unter völliger Entfärbung der dunkelroten Lösung und unter Freiwerden eines flüchtigen Körpers schied sich der Farbstoff in schön roten Flocken ab. War dagegen der absolut alkoholische Auszug nicht frisch bereitet, wie es bei der Verarbeitung grösserer Mengen kaum zu umgehen ist, so war das Ergebnis ganz ähnlich wie oben bei der Behandlung der

wässrigen Lösung des alkoholischeu Extraktes der Gelbschoten selbst: Die entstandenen Farbstoffausscheidungen zeigten braunrote Farbe und ballten sich zu einer dunkeln Masse zusammen, während die Flüssigkeit noch stark gefärbt blieb. Eine Reindarstellung liess sich also auch auf diesem Wege nicht erzielen.

Im späteren Verlaufe der Arbeit gelang es, den Körper, der bei dieser Art der Darstellung störend einwirkt, zu isolieren. Er besteht, wie an der betreffenden Stelle gezeigt werden wird, aus einer den Gelbschoten eigentümlichen, im Safran jedoch nicht enthaltenen Zuckerart, die bei der Extraktion mit Alkohol in beträchtlicher Menge mit in Lösung geht.

Das zur Reingewinnung des Gelbschotenfarbstoffs angewandte Verfahren.

Zur Reingewinnung des Gelbschotenfarbstoffs wurde von mir schliesslich folgendes Verfahren in Anwendung gebracht, das auf der Zersetzung der Barytfällung des Farbstoffs durch Salzsäure beruht. Hierzu wird der absolut alkoholische Auszug möglichst konzentriert, mit Wasser aufgenommen und mit Barytwasser in der Siedehitze gefällt. Der schön hellgelb gefärbte Niederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen; an der Luft nimmt seine Oberfläche bald eine schmutzigbraune Färbung an. Er wird in warmem Wasser verteilt, mit wenig verdünnter Salzsäure versetzt und einige Zeit erwärmt. Hierbei tritt die Zersetzung ein: Während Chlorbaryum in Lösung geht, scheidet der Farbstoff sich in intensiv rot gefärbten Flocken ab. Das nach dem Filtrieren und Auswaschen erhaltene Produkt zeigt noch den eigentümlichen an Safranöl erinnernden Geruch des in den Gelbschoten enthaltenen flüchtigen Körpers und muss zur Entfernung des letzteren unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure der Destillation mit Wasserdampf unterworfen werden. Hierbei

geht mit den Wasserdämpfen eine geringe Menge des gelbgefärbten Oeles über. Nachdem dieses völlig entfernt ist, wird der Farbstoff abfiltriert, mit heissem Wasser ausgewaschen, auf Thontellern und schliesslich im Trockenschranke von Wasser befreit.

Das so erhaltene Rohprodukt, das nach dem Zerreiben ein dunkelrotes Pulver darstellt, wurde einer völligen Reinigung durch freiwillige Ausscheidung aus einem Lösungsmittel unterworfen. Alkohol erwies sich für diesen Zweck als unbrauchbar, dagegen scheidet eine heiss gesättigte Eisessiglösung den Farbstoff beim Erkalten in Form eines schön roten amorphen Pulvers ab. Am vorteilhaftesten geschieht die Reinigung durch Anwendung einer Aceton-Alkohol-Mischung. Dazu wird der Farbstoff mit Aceton, worin er nur sehr schwer löslich ist, erhitzt und absoluter Alkohol bis zur Lösung zugefügt. Die hellrote Lösung scheidet beim Erkalten, zumal nach dem Konzentrieren den Farbstoff als feines, intensiv rotgefärbtes glänzendes Pulver wieder ab. Krystallinisch konnte der Farbstoff trotz vielfacher Versuche nicht erhalten werden.

Die Eigenschaften des Farbstoffs.

Trotzdem die Krystallisation des Farbstoffs nicht gelang, so lassen doch seine Eigenschaften und sein Verhalten keinen Zweifel darüber, dass ein einheitlicher Körper vorliegt. Das verschiedentlich aus der Aceton-Alkohollösung gereinigte Produkt schmilzt gegen 280°; durch öfteres Wiederholen der Operation wird der Schmelzpunkt 290° bis 295° erreicht. Der Körper schmilzt zu einer dunkelroten klaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine dunkelrote Masse bildet. Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Schwarzfärbung ein. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt er mit heller russender Flamme ohne Hinterlassung eines Rückstandes. In Wasser ist er vollkommen unlöslich, ebenso in Aether,

Benzol, Toluol, Petroläther und Ligroin; dass er in Alkalien, Eisessig und Alkohol leicht, in Aceton schwer löslich ist, ist schon mitgeteilt.

Demgegenüber ist das von Rochleder erhaltene Produkt in Wasser noch etwas löslich, ebenso in Aether; ein Schmelzpunkt konnte für dasselbe nicht beobachtet werden. Ferner gibt Rochleder für dasselbe als charakteristisch an, dass es das Bestreben zeigt, sich in erwärmten Lösungen an der Luft sehr leicht zu oxydieren. Der von mir erhaltene Körper zeichnet sich dagegen durch sehr grosse Beständigkeit aus. Man kann ihn in alkalischer Lösung stundenlang kochen, ohne dass eine Veränderung eintritt; beim Ansäuern scheidet er sich unverändert wieder ab. Ebenso fällt er aus einer Eisessiglösung nach stundenlangem Erhitzen am Rückflusskühler auf Zusatz von Wasser ohne jede Veränderung wieder aus.

Im übrigen zeigt der Farbstoffkörper noch die Eigenschaften, die auch Rochleder für das von ihm erhaltene Produkt angibt: In erster Linie ist hier zu bemerken die durch konzentrierte Schwefelsäure eintretende Blaufärbung, die auch das Charakteristikum des Safranfarbstoffs und einiger ähnlicher Farbstoffe bildet. Bei dem von mir erhaltenen Körper geht die Blaufärbung erst nach einiger Zeit über Violett in Rot und schliesslich in Rotbraun über. Ferner geben die Lösungen des Farbstoffs mit den meisten Metallsalzen, so mit Bleiacetat, Zinnchlorür u. s. w. gelbe bis gelbrote Niederschläge, die durch Säuren unter Rückbildung des Farbstoffs zersetzt werden.

Der bei 100° getrocknete Farbstoffkörper wurde zur Elementaranalyse verwandt:

I. 0.0884 Substanz lieferten 0,2347 CO_2

und 0,0713 H_2O;

C = 72,41 %, H = 8,96 %.

II. 0,1314 Substanz lieferten 0,3494 CO_2
und 0,1045 H_2O;
C = 72,52 %, H = 8,84 %.

Diese Resultate zeigen eine Uebereinstimmung mit den für $(C_5H_7O)n$ berechneten Werten, welche verlangen: C = 72,29 %, H = 8,43 %.

Vergleicht man mit den vorstehenden Zahlen die von Rochleder angegebene Zusammensetzung seines Farbstoffs, so zeigt sich auch hier wiederum, dass es ihm nicht gelungen war, den reinen Farbstoff zu isolieren. Seine Analysen zeigen einen um über 8 Prozent niedrigeren Kohlenstoffgehalt (64,33 % C).

Die Einwirkung von Brom auf den Farbstoff der Gelbschoten.

Wird die Eisessiglösung des gereinigten Farbstoffkörpers in der Kälte unter Umschütteln allmählich mit Bromwasser versetzt, so scheiden sich unter Entfärbung der dunkelroten Lösung flockige Massen von weisslicher Farbe ab, die sich nach einiger Zeit in Form eines Pulvers zu Boden setzen. Das Auswaschen geschieht am besten durch öfteres Dekautieren und Wiederaufgiessen von reinem Wasser, da der Körper hierdurch eine pulverige Beschaffenheit erhält, während er bei sofortigem Absaugen leicht die Poren des Filters verstopft. Nach genügendem Auswaschen trocknet der Körper auf Thontellern sehr leicht völlig und stellt ein gelblich weisses Pulver dar, das in Wasser völlig unlöslich ist. Löslich ist es in Kalilauge mit dunkelroter Farbe besonders beim Erwärmen unter Auftreten eines eigentümlichen aromatischen Geruches. Leicht löslich ist es ferner in absolutem Alkohol, Aceton und Essigäther, schwerer in Chloroform und zwar ebenfalls mit roter Farbe. Doch gelang es nicht, den Körper aus einem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten. Beim Erhitzen schmilzt er gegen 130° unter

Schwarzfärbung, weshalb eine genaue Schmelzpunktsbestimmung nicht ausführbar war. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt es ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rötliche Lösung, ohne dass die für den Farbstoff charakteristische Färbung noch eintritt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1259 Substanz lieferten 0,1126 AgBr = 38,05 % Br.
0,1790 Substanz lieferten 0,1607 AgBr = 38,16 % Br.
0,1960 Substanz mit Bleichromat verbrannt,
lieferten 0,3314 CO_2 und 0,1004 H_2O.

C = 46,11 %, H = 5,69 %.

Diese Werte würden der Formel $C_{24}H_{33}Br_3O_4$ entsprechen, welche verlangt:

46,08 % C, 5,28 % H, 38,40 % Br.

Hiernach müsste dem Farbstoff selbst die Zusammensetzung $(C_6H_9O_4)_4$ zu Grunde liegen, während die Elementaranalyse desselben für die Zusammensetzung $(C_5H_7O)n$ sprach.

Der erhaltene Bromkörper scheint also nicht einheitlicher Natur zu sein. Dieses wurde erklärlich, als durch die an späterer Stelle beschriebene Einwirkung von Brom auf den reinen Safranfarbstoff ein Körper von rein weisser Farbe und beträchtlich höherem Bromgehalt (im Mittel 51,19 % Br) erhalten wurde. Es lag also die Vermutung nahe, dass bei der Bromierung des Gelbschotenfarbstoffs das Brom nicht genügend eingewirkt hatte. Das Letztere tritt besonders leicht ein, wenn die Eisessiglösung des Farbstoffs nicht verdünnt genug ist, in welchem Falle sich beim Kühlen der Lösung leicht eine geringe Menge des Farbstoffs wieder ausscheidet und der Einwirkung von Brom teilweise entzogen wird. Es wurde daher der noch zur Verfügung stehende und nochmals gereinigte Gelbschotenfarbstoffkörper unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln der Bromierung unterworfen und auf diese

Weise ein rein weisser Körper von dem Aussehen des später beschriebenen Safranbromierungsproduktes erhalten, der ebenso wie das letztere mit den oben angegebenen Lösungsmitteln nahezu farblose Lösungen gab. Leider war die erhaltene Menge zu gering, um denselben auch durch die Analyse mit dem obigen Körper identifizieren zu können.

Aus dem Bromkörper konnte durch Herausschaffung des Broms der Farbstoff nicht wieder regeneriert werden. Wird das zuerst beschriebene unvollkommene Bromierungsprodukt des Gelbschotenfarbstoffs längere Zeit mit Kalilauge gekocht und die Lösung konzentriert, so scheidet sich eine braunrote amorphe Masse ab. Diese ist in Wasser löslich, besitzt Kaliumgehalt und enthält auch noch Brom. Durch Ansäuern der wässrigen Lösung fällt ein braunroter Körper aus, der kein Brom mehr enthält, der aber keinen Farbstoffcharakter mehr besitzt.

Ueber die Frage der Identität der Farbstoffe der Gelbschoten und des Safrans.

Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die Farbstoffgruppen.

Um der Frage der Identität zwischen den Farbstoffen der Gelbschoten und des Safrans näher zu treten, wurden zunächst Versuche über die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Farbstoff der Gelbschoten angestellt und zwar in der gleichen Weise, wie sie von Schüler[1]) mit dem Farbstoffe des Safrans ausgeführt waren. Die dabei zur Darstellung des Safranfarbstoffes angewandte Methode ist schon an früherer Stelle beschrieben, wo ich versuchte, sie zur Gewinnung des Gelbschotenfarbstoffs zu verwenden; ich liess sie jedoch damals fallen, da sich in

1) Schüler, Dissertat. München 1898.

der Zerlegung der Barytverbindung eine bessere Methode fand. Im vorliegenden Falle wurde jedoch, um auf völlig gleicher Grundlage zu arbeiten, die erstere Methode angewandt. Sie beruht darauf, dass sich die beiden Träger der Farbstoffkörper von ihrem Farbstoff befreien lassen, wenn die zur Entfernung der Fette und verwandten Körper zunächst mit Petroläther extrahierten Rohmaterialien mit Wasser, dem ein kleiner Prozentsatz Schwefelsäure zugesetzt war, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurden, um das sich abspaltende ätherische Oel zu verflüchtigen. Hierbei scheidet sich im Destillationsrückstande der Farbstoff aus, welcher nun leicht nach Zusatz eines kleinen Alkaliüberschusses in Lösung geht. Diese Lösung, welche leicht filtriert werden kann, gibt auf Zusatz überschüssiger verdünnter Schwefelsäure den gesamten Farbstoff wieder ab, welcher sich nach Filtration leicht auf Thontellern trocknen lässt.

Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff wurde von Schüler der eingehenden Behandlung mit schmelzendem Kali unterworfen, mit der Vorsicht, dass keine zu tief eingreifende Veränderung stattfand. Die erhaltene Schmelze wurde mit siedendem Wasser behandelt, um die gebildeten Seifen der Phytosterinester zu lösen; diese Lösungen wurden eingedampft, der erhaltene Rückstand in 70-prozentigem Alkohol gelöst und mittels verdünnter Schwefelsäure die vorhandenen Glieder der Oel- und Fettsäuren abgeschieden. Die ausgeschiedenen Fettsäuren wurden in 80-proz. Alkohol gelöst, um mittels der Methode der fraktionierten Fällung durch Baryumacetat die Charakterisierung und Trennung dieser Säuren durchzuführen. Schüler hat in der Schmelze des Safranfarbstoffs aus der Gruppe der Fettsäuren Palmitinsäure und Stearinsäure nachgewiesen.

Den in Wasser unlöslichen Teil der Schmelze benützte er zur Erkennung eines Kohlenwasserstoffs der Methanreihe

vom Schmpkt 71°, und zur Feststellung der Gegenwart von Phytosterin mit Schmpkt 136°—137°, wodurch bewiesen wurde, dass in dem Safranfarbstoff Cholesterinestergemenge eingeschlossen sind.

Um in analoger Weise die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Gelbschotenfarbstoff zu studieren, wurden ca. $2^1/_2$ Kilo Gelbschoten nach der Methode Schülers auf Farbstoff verarbeitet und dieser genau wie oben der Kalischmelze unterworfen. Die erhaltene Schmelze wurde wiederholt mit siedendem Wasser behandelt. Die erhaltene wässrige Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei starke, schwach gelbgefärbte Ausscheidungen eintraten. Diese Ausscheidung wurde nach sorgfältigem Auswaschen in Alkohol gelöst und nach dem Entfärben mit Tierkohle die erhaltene klare Lösung mit alkoholischer Baryumacetatlösung behandelt. Es wurden 6 Fällungsfraktionen hergestellt, von welchen die erste Fällung in zwei Proben lieferte:

1) = 19,32 % Baryum,
2) = 19,51 % Baryum.

Zwei Fällungen waren als Gemenge zu betrachten, die beiden letzten Fällungen lieferten bei der Bestimmung des Baryums:

1) = 21,192 Ba,
2) = 21,076 Ba.

Baryumpalmitat verlangt 21,17 %, Baryumstearat = 19,49 % Ba. Dass Palmitinsäure und Stearinsäure in den erhaltenen wässrigen Lösungen als Kaliumverbindungen enthalten waren, steht ausser Zweifel.

Das Filtrat von der Schwefelsäurefällung wurde auf Glycerin geprüft, erwies sich jedoch vollkommen frei davon.

Der nach der Behandlung der Kalischmelze verbliebene Rückstand gab an siedendes wasserfreies Aceton einen Körper ab, welcher beim langsamen Verdunsten in krystallinischen Blättchen zur Abscheidung kam mit dem

Schmpkt. 70,5° und 70,8°. Derselbe wurde als Kohlenwasserstoff erkannt und bestätigt die schon wiederholt beobachtete Thatsache, dass viele Pflanzenfarbstoffe Kohlenwasserstofte einschliessen.

Es handelte sich nur noch darum, festzustellen, ob in dem in Wasser und Aceton unlöslichen Rückstande Cholesterin nachzuweisen ist. Zu diesem Zwecke schien das Auskochen mit Alkohol am zweckmässigsten. Die alkoholische Lösung schied beim langsamen Verdunsten dunkelgefärbte Massen ab, welche nach dem Entfärben mit Tierkohle und Umkrystallisieren weisse, krystallinische Blättchen lieferten, deren Schmpkt. bei 136,5° lag. Die mikroskopische Untersuchung liess die für Phytosterin charakteristische Form erkennen, ebenso traten die für die Cholesterine eigentümlichen Reaktionen scharf auf: Die Rotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure; das Ueberschichten von konz. Schwefelsäure mit einer Chloroformlösung der Krystalle, wobei Violettfärbung und allmälig grüne Fluoreszenz der Schwefelsäure auftrat; die Schiff'sche Reaktion (Verdünsten mit Salpetersäure und Rotfärbung nach Ammonzusatz).

Die Resultate der Untersuchung der Kalischmelze des Gelbschotenfarbstoffs, analog dem Safranfarbstoffe, stellen fest, dass „die Farbstoffgruppe", wie ich den auf dem oben beschriebenen Wege erhaltenen Farbstoffkörper nennen will, unstreitig Phytosterinpalmitat und -stearat, sowie einen Kohlenwasserstoff der Methanreihe einschliesst.

Es muss noch einer Beobachtung gedacht werden, welche sich bei der Zersetzung der wässrigen Lösung der Kalischmelze mit Schwefelsäure zeigte. Es trat nämlich beim Zusatz von Schwefelsäure zu der heissen Lösung der typische Geruch der Capronsäure auf, welche jedoch durch Destillation der wässrigen angesäuerten Lösung in bestimmten Mengen nicht festgestellt werden konnte. Es wurde infolge dieser Beobachtung eine Partie Safranfarb-

stoff nochmals mit Kali geschmolzen, mit der Vorsicht, dass nicht aller Farbstoff verschwunden war. Die wässrige Lösung dieser Schmelze gab auf Säurezusatz den Capronsäuregeruch besonders kräftig. Zur Isolierung der freiwerdenden Säure wurde die wässrige Lösung der Schmelze mit Phosphorsäure versetzt und in einem Kolben mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde nach der Neutralisation mit Sodalösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der Abdampfungsrückstand wurde nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure nochmals und zwar direkt in etwas frisch gefälltes $BaCO_3$ überdestilliert. Es wurde wieder zur Trockne gebracht und der Rückstand mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt eine weisse krystallinische Masse; eine Probe davon gab auf Säurezusatz intensiven Capronsäuregeruch. Das Barytsalz wurde in $BaSO_4$ übergeführt. 0,1005 Baryumsalz ergaben 0,0624 $BaSO_4$, Ba = 36,97 %.

Da nun für Baryumcapronat 37,3 % Ba erforderlich sind, so dürfte damit die Anwesenheit von Capronsäure, die also hauptsächlich im Anfangsstadium der Schmelze auftritt, erwiesen sein.

Während die energisch durchgeführten Operationen mit Kaliumhydroxyd vorwiegend dazu bestimmt waren, die Gegenwart von Cholesterinestern und Kohlenwasserstoffen zu erkennen, was auch gelungen ist, waren aber noch Kaliumhydroxydeinwirkungen auf die beiden Farbstoffgruppen nötig, um allenfalls die Abspaltung von Phenolen, Phenolsäuren und Verwandten zu beobachten, welche für die Aufklärung des Farbstoffmoleküls von Wert sein konnten. Wurden die beiden Farbstoffkörper mit Kali nur kurze Zeit geschmolzen, so war es möglich, in gewissen Stadien der Einwirkung nach Uebersättigen der Schmelze mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether einen Körper in Lösung zu bekommen, welcher beim Ver-

dunsten des Aethers zurückblieb, mit Eisenchlorid eine tief purpurviolette Färbung gab, auch sich unverändert verflüchtigen liess, dann dieselbe Färbung wiedergab.

Diese Thatsache spricht dafür, dass die beiden Farbstoffe bei Einwirkung von Kali eine Phenolsäure, vermutlich Protocatechusäure abspalten.

Die Reindarstellung des Safranfarbstoffes.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Farbstoff der Gelbschoten analog dem Safranfarbstoffe waren ausgeführt mit dem als „Farbstoffgruppe“ bezeichneten Farbstoffkörper, der sich aus den Rohmaterialien durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure abspalten lässt, der dann in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Ansäuern wieder ausgefällt wurde. Der aus Safran nach dieser Methode gewonnene Körper, der eine schön rote Farbe zeigt, wird von Schüler als der reine Farbstoff des Safrans bezeichnet. Dass bei den Gelbschoten diese Methode etwas weniger glatt verläuft, da der Farbstoff infolge des Mannitgehaltes der Gelbschoten leichter Verschmierungen ausgesetzt ist und deshalb etwas dunkler in der Farbe ausfällt, ist schon gesagt. Die obigen Versuche stellten fest, dass trotzdem die beiden Farbstoffprodukte eine analoge Zusammensetzung haben. — Es war nun die Frage zu beantworten, wie sich die beiden Produkte verhalten zu dem von mir an früherer Stelle durch die Spaltung der Barytverbindung des Gelbschotenfarbstoffs mit Salzsäure erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 295°, der von mir dort als der reine Farbstoff bezeichnet wurde.

Bei einem Vergleiche des letzteren mit dem nach Schülers Methode erhaltenen, in der Farbe gleich aussehenden Körper zeigten sich sofort beträchtliche Unterschiede. Zunächst war es absolut unmöglich, für den Safranfarbstoff einen Schmelzpunkt festzustellen, da er

sich beim Erhitzen bald unter Abscheidung schwarzbrauner Massen zersetzte. Auch eine verschiedentliche Reinigung aus einer Aceton-Alkohollösung, wie ich sie bei der Reindarstellung des Gelbschotenfarbstoffs mit Erfolg angewandt hatte, änderte nichts daran; vielmehr schied sich bei diesem Versuche der Farbstoff nicht in Form eines feinen roten Pulvers, wie der Gelbschotenfarbstoff, aus, sondern in Gestalt dunkelroter poröser Massen. Beweisend für die Nichteinheitlichkeit des Safranfarbstoffkörpers war ferner die Natur des aus demselben erhaltenen Bromierungsproduktes, das nach dem beim Gelbschotenfarbstoff angegebenen Verfahren durch Zusatz von Bromwasser zu der Eisessiglösung des Farbstoffs gewonnen wurde. Dasselbe hinterlässt beim Erhitzen auf dem Platinblech eine grosse Menge schwer verbrennlicher Kohle; ferner lieferten die mit demselben vorgenommenen Brombestimmungen beträchtlich von einander abweichende Resultate:

Es ergaben 0,1498 Substanz 0,1479 AgBr = 42,14 % Br
0,2697 „ 0,2582 „ = 40,71 % „
0,2013 „ 0,2164 „ = 45,75 % „

Alle diese Thatsachen zeigten, dass der nach Schülers Methode erhaltene Farbstoffkörper nicht als einheitlich anzusehen war.

Es wurde daher eine neue Partie Safran genau nach dem zur Reingewinnung des Gelbschotenfarbstoffs eingeschlagenen Verfahren verarbeitet, indem nur der absolut alkoholische, nicht aber der wässrige Auszug des entfetteten Safrans zur Verwendung gelangte; auf diese Weise wird allerdings dem Safran eine ungleich geringere Menge Farbstoff entzogen. Der durch die Zerlegung der Barytverbindung mit Salzsäure schliesslich erhaltene Körper lässt sich aus einer Aceton-Alkoholmischung genau so reinigen wie der Gelbschotenfarbstoff, indem er beim Erkalten der Lösung sich in Gestalt eines feinen hochroten, glänzenden Pulvers ausscheidet. Nach mehrmaliger

Reinigung schmilzt der Körper bei 295° zu einer dunkelroten klaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten eine dunkelrote Masse hinterlässt. Er verhält sich also auch in dieser Hinsicht gerade so wie der von mir erhaltene Gelbschotenfarbstoffkörper, dessen Schmelzpunkt ebenfalls bei 295° gefunden wurde.

Uebrigens hat es den Anschein, als ob die Reindarstellung des Safranfarbstoffs glatter vor sich geht, als die des Gelbschotenfarbstoffs; es konnte z. B. bei dem letzteren der Schmelzpunkt 295° erst nach häufiger Reinigung aus der Aceton-Alkohollösung erreicht werden, während er beim Safranfarbstoffe schon nach einmaliger Wiederholung der Operation auftrat.

Der erhaltene Farbstoffkörper stimmt ebenso wie im Schmelzpunkte so auch in seinen übrigen Eigenschaften, wie Löslichkeit u. s. w., sowie in seiner elementaren Zusammensetzung völlig mit dem aus den Gelbschoten erhaltenen Körper überein. Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab:

0,1063 Substanz lieferten 0,2830 CO_2 und
0,0840 H_2O.

C = 72,61 %, H = 8,78 %.

Die Analysen des Gelbschotenfarbstoffs hatten ergeben:

C = 72,41 %, H = 8,96 %
72,52 % 8,84 %.

Die vorstehenden Thatsachen berechtigen zweifellos zu der Annahme, dass die aus den Gelbschoten und aus Safran erhaltenen Körper identisch sind.

Die Einwirkung von Brom auf den Farbstoff des Safrans.

Beim allmählichen Versetzen der gut gekühlten Lösung des Safranfarbstoffkörpers in Eisessig mit Bromwasser scheidet sich unter völliger Entfärbung der dunkelroten Lösung ein rein weisser pulveriger Körper ab, der durch öfteres Decautieren mit Wasser gewaschen wird und nach

dem Trocknen ein rein weisses Pulver bildet. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen im allgemeinen mit denen des unvollkommenen Bromierungsproduktes des Gelbschotenfarbstoffs überein. Nur sind seine Lösungen in den angegebenen Lösungsmitteln kaum noch gefärbt, während jene eine dunkelrote Farbe besassen; durch die vollkommene Einwirkung von Brom ist also der Farbstoffcharakter völlig verloren gegangen. Ferner wird er schon durch Temperaturen von 100° unter Schwärzung zersetzt. Die Brombestimmung lieferte folgende Resultate:

0,1740 Substanz ergaben 0,2090 AgBr; Br = 51,09 %
0,1655 „ „ 0,1990 AgBr; Br = 51,29 %.

Die Einwirkung von Salpetersäure.

Werden die Farbstoffkörper der Gelbschoten und des Safrans längere Zeit mit konzentrierter Salpetersäure stehen gelassen und unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure wiederholt eingedampft, so wird eine gelbe Masse erhalten, die in Wasser mit intensiv gelber Farbe löslich ist und mit Cyankaliumlösung die für Picrinsäure charakteristische Rotfärbung ergab.

Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die reinen Farbstoffkörper.

Sehr interessant war die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf die reinen Farbstoffkörper der Gelbschoten und des Safrans besonders in Hinsicht auf die Resultate, welche die Kalischmelze der als „Farbstoffgruppen" bezeichneten Körper ergeben hatte. Die Kalischmelze der reinen Farbstoffe, die auch in dieser Hinsicht völlige Analogie zeigten, wurde in der oben beschriebenen vorsichtigen Weise ausgeführt. Die erhaltene Schmelze unterschied sich von jener der obigen Körper zunächst schon dadurch,

dass sie sich in Wasser mit hellbrauner Farbe vollkommen löste, während jene beim Ausziehen mit Wasser den Rückstand hinterlassen hatte, welcher zur Isolierung des Phytosterins und des Kohlenwasserstoffs der Methanreihe gedient hatte. Die wässrige Lösung ergab auf Säurezusatz wie oben einen Niederschlag, der aus Gliedern der Fettsäurereihe bestand, auch der penetrante Capronsäuregeruch trat in derselben Weise wie dort auf. Ebenso konnte der sublimierbare, durch Ausäthern der Kalischmelze gewonnene Körper, der mit Eisenchloridlösung die charakteristische purpurviolette Färbung gab, und für den phenolartigen Charakter des Farbstoffs sprach, auch hier wieder erhalten werden.

Dagegen war aus dem Schmelzprodukt auch nicht die geringste Spur von Phytosterin zu isolieren und ebenso wenig konnte der Kohlenwasserstoff erhalten werden.

Durch diese Thatsache wird bewiesen, dass das Phytosterin kein Bestandteil des Körpers, der den reinen Farbstoff der Gelbschoten und des Safrans repräsentiert, ist. Das Phytosterin, das in Verbindung mit den obengenannten Fettsäuren auftritt, ist vielmehr nur ein Bestandteil des als Farbstoffgruppe bezeichneten Körpers.

Die Behauptung Schülers, dass der Safranfarbstoff als Phytosterinester der Palmitin- und Stearinsäure aufzufassen sei, kann also nicht aufrecht erhalten werden; es ist nach den Ergebnissen der Kalischmelze und in Anbetracht der Picrinsäurebildung bei Einwirkung von Salpetersäure vielmehr wahrscheinlich, dass die untereinander identischen Farbstoffe der Gelbschoten und des Safrans einen phenolartigen Charakter besitzen.

Der aus dem absolut alkoholischen Extrakte durch Aether abgeschiedene Farbstoffkörper.

Wird das absolut alkoholische Extrakt der entfetteten Gelbschoten mit Aether versetzt, so entsteht unter beinahe völliger Entfärbung der Lösung ein Farbniederschlag, der deswegen Interesse besitzt, weil er geeignet ist, die Frage zu klären, ob im Gelbschotenfarbstoff, wie er in der Pflanze vorhanden ist, ein Gemenge selbstständiger Atomgruppen in loser Bindung vorliegt.

Um einen Niederschlag von brauchbarer Beschaffenheit zu erhalten, muss der Aether unter starker Kühlung und allmählig unter Umrühren zugesetzt werden. Man erhält dann einen Niederschlag von rein gelber Farbe und körniger Beschaffenheit, der sich an der Saugpumpe gut filtrieren lässt und mit Aether nachgewaschen wird. Das erhaltene Produkt verliert auf Zusatz der geringsten Menge Wassers sowohl seine körnige Beschaffenheit wie seine gelbe Farbe, indem es in einen Syrup von tiefroter Färbung und zäher, klebriger Konsistenz übergeht. Die gleiche Beschaffenheit ergibt sich, wenn die Fällung nicht unter genügender Kühlung vorgenommen wird. Mit etwas mehr Wasser tritt Lösung zu einer dunkelroten Flüssigkeit ein.

Wird die wässrige Lösung mit verdünnter Säure versetzt und etwas erwärmt, so tritt unter fast völliger Entfärbung der Lösung Abscheidung des Farbstoffs in roten Flocken ein, während ein flüchtiger Körper, der identisch ist mit dem bei der Darstellung des Farbstoffs erhaltenen ätherischen Oel, in Freiheit gesetzt wird. Es sei auch an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass nur bei Verwendung eines frisch bereiteten alkoholischen Extraktes die Spaltung glatt vor sich geht.

Das ätherische Oel der Gelbschoten, von dem infolge

der Darstellungsweise des Farbstoffs nur eine geringe, zu weiteren Versuchen nicht ausreichende Menge erhalten wurde, siedet gegen 230°. Bei Einwirkung von Salzsäuregas oder Bromdampf nimmt es eine tief purpurviolette Färbung an, was auf die Gegenwart von Terpenen hindeutet.

Die durch Filtration des bei der Spaltung abgeschiedenen Farbstoffs erhaltene fast farblose Flüssigkeit reduziert Fehlingsche Lösung, was auf die Gegenwart eines Zuckers schliessen liess. —

Die analog in dem absolut alkoholischen Extrakt des Safrans durch Aether entstehende Farbstofffällung hatte schon Weiss[1]) beobachtet. Nur hatte er, da er ohne Kühlung arbeitete, einen Niederschlag von syrupartiger Beschaffenheit erhalten. Derselbe wird durch Säuren ebenfalls in Farbstoff, ein ätherisches Oel, das gleiche wie aus Safrannarben und Zucker gespalten. Weiss gibt an, dass das von ihm erhaltene Produkt, das er „Polychroit" nennt, ausserdem durch blosse Beimengung von Zucker verunreinigt gewesen sei. Durch Filtration mit Fehlingscher Lösung fand er 9,8 % beigemengten Zucker, nach der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure fand er 27,54 % Dextrose. Hieraus berechnet er den Gehalt an bei der Spaltung entstandenem Zucker auf 19,49 %. Spätere Arbeiten über den Safranzucker[2]) bestätigten, dass bei der Spaltung auftretende Zucker d-Glycose sei, da im Safran überhaupt nur diese eine Zuckerart vorhanden ist.

Um die Natur des analog bei der Spaltung der Gelbschotenätherfällung auftretenden Zuckers festzustellen, wurde die nach dem Abfiltrieren des Farbstoffs erhaltene Lösung mit Tierkohle völlig entfärbt, durch Eindampfen

1) Journ. f. pr. Ch. 101, 65.

2) Nastvogel, Ber. d. d. chem. Ges. 21, 988; Schunk und Marchlewsky, Ann. Chem. 278, 356; Schüler, loc. cit.

konzentriert und nach dem Neutralisieren mit Sodalösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit schied sich ein gelbliches Osazon ab, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 205° zeigte. Es wurde also dasselbe Osazon erhalten, das die vorgenannten Autoren aus dem Zucker des Safrans gewonnen hatten und es darf auf Grund davon angenommen werden, dass bei der Spaltung der Aetherfällung des Gelbschotenfarbstoffs, analog wie beim Safran, Traubenzucker entsteht

Der bei der Spaltung abgeschiedene Farbstoff besteht aus der „Farbstoffgruppe", welche sich auch aus den Rohmaterialien direkt durch Behandlung mit verdünnter Säure abscheiden lässt.

In Erwägung der beobachteten Erscheinungen bei der Umwandlung der Farbstoffkörper der Gelbschoten und des Safrans darf daher angenommen werden, dass die färbenden Körper in den Früchten von Gardenia florida, Familie der Cucurbitaceae und in den Narben der Blüte von Crocus sativus, Familie der Irideae einschliessen:

Phytosterinestergemenge, einen Kohlenwasserstoff der Methanreihe, einen Farbstoff, eine Dextrosegruppe und ein ätherisches Oel, welche durch verdünnte Säuren sehr leicht in die Dextrosegruppe, den flüchtigen Körper und die Farbstoffgruppe, bestehend aus Farbstoff mit Phytosterinestergemenge und Kohlenwasserstoff, zerfallen.

Es ist auf alle Fälle eine physiologisch sehr interessante Thatsache, dass Glieder zweier untereinander so verschiedener Pflanzenfamilien den gleichen Farbstoff, genau in der gleichen Bindung enthalten.

Mannit als wesentlicher Bestandteil der Gelbschoten.

Schon an verschiedenen Stellen der Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass bei der Abscheidung der Farbstoffgruppe der Gelbschoten durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure leicht eine Verschmierung des Farbstoffs eintritt, dass es jedoch gelungen sei, den Grund dieses Verhaltens durch Auffindung eines den Gelbschoten eigentümlichen zuckerähnlichen Körpers zu erklären. Die Vermutung, dass ein Körper dieser Art störend einwirkte, lag nahe, da die Gelbschoten selbst einen ausgeprägt süssen Geschmack besitzen.

Bei der Konzentration des alkoholischen Auszugs der Gelbschoten entstanden Ausscheidungen von gelblicher Farbe, deren Menge sich beim längeren Stehen in der Kälte noch erheblich vermehrte. Es wurde abfiltriert, durch Waschen mit absolutem Alkohol der anhaftende Farbstoff möglichst entfernt, und so ein nur noch schwach gelblich gefärbter Körper erhalten, der aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nadeln von intensiv süssem Geschmack krystallisierte. Die mit demselben angestellten Reaktionen ergaben, dass der sehr leicht in Wasser lösliche Körper Fehlingsche Lösung nicht reduzierte und mit Phenylhydrazin keine Verbindung gab; dagegen entsteht beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung ein schöner Silberspiegel. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren zeigte der Körper den Schmelzpunkt 166°, den des Mannits. Dass letzterer wirklich vorlag, wurde durch die Elementaranalyse bestätigt;

0,1889 Substanz ergaben 0,2726 CO_2 und
0,1354 H_2O.

Berechnet für $C_6H_{14}O_6$: C 39,56 %; H 7,69 %.
Gefunden: C 39,36 %; H 7,96 %.

Gegen polarisiertes Licht verhält sich der Körper inactiv, es liegt also i-Mannit vor.

Bemerkt sei noch, dass der Mannit in sehr beträchtlicher Menge aus dem alkoholischen Extrakt gewonnen werden konnte.

Die Ergebnisse der im Vorstehenden beschriebenen Experimentalstudien sind folgende:

1) Die in den Gelbschoten und dem Safran enthaltenen färbenden Bestandteile sind identisch.

2) Aus den Gelbschoten lässt sich analog wie beim Safran durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure die Farbstoffgruppe abscheiden, die neben dem reinen Farbstoffe Phytosterinestergemenge der Palmitin- und Stearinsäure sowie einen Kohlenwasserstoff der Methanreihe vom Schmelzpunkt 70,5° enthält. Das aus der Farbstoffgruppe isolierte Phytosterin schmilzt bei 136,5°.

3) Aus den Gelbschoten wie aus dem Safran lassen sich die reinen Farbstoffkörper gewinnen durch Abscheidung des Farbstoffs mit Baryumhydroxyd und Zerlegung des Niederschlages mit Salzsäure unter den angegebenen Bedingungen. Sie stellen ein sehr beständiges intensiv rotes glänzendes Pulver vom Schmelzpunkt 295° dar, das im Mittel die Zusammensetzung hat:

$$C = 72{,}51\ \%,\ H = 8{,}86\ \%,\ O = 18{,}63\ \%.$$

Die Einwirkung von Salpetersäure liefert Picrinsäure. Die Einwirkung von Kaliumhydroxyd ergab, dass in den Farbstoffen selbst kein Phytosterinester vorliegt. Vielmehr spricht neben der Picrinsäurebildung die bei der Kalischmelze auftretende Bildung eines phenolartigen Körpers (vermutlich Protocatechusäure) für einen phenolartigen Charakter des Farbstoffs.

Durch die vollkommene Einwirkung von Brom wird ein Körper von rein weisser Farbe erhalten, der im Mittel 51,19 % Brom enthält.

4) Die mit der Farbstoffgruppe der Gelbschoten — gemeinsam mit einem flüchtigen Körper — in Verbindung stehende Zuckergruppe besteht analog wie beim Safran aus Dextrose; dieses wird bewiesen durch die Zerlegung eines durch Aether unter bestimmten Bedingungen erhältlichen Farbstoffniederschlages in Dextrose, den flüchtigen Körper und die Farbstoffgruppen.

5) Ein wesentlicher Bestandteil der Gelbschoten ist Mannit.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Obermedizinalrat Hofrat Professor Dr. Hilger, für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser wurde am 19. Juni 1877 als Sohn des Kreistierarztes Isernhagen zu Polle (Prov. Hannover) geboren, absolvierte das humanistische Gymnasium zu Holzminden (Herzogt. Braunschweig) und bezog im Sommersemester 1896 die Universität Kiel, um hier und später an der Universität München Chemie zu studieren. Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München unter Leitung des Herrn Obermedizinalrat Hofrat Professor Dr. Hilger ausgeführt.